

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-086872

(43)Date of publication of application : 01.07.1980

(51)Int.CI.

C09K 11/465
// H01J 29/20

(21)Application number : 53-161729

(71)Applicant : NEC CORP.

(22)Date of filing : 25.12.1978

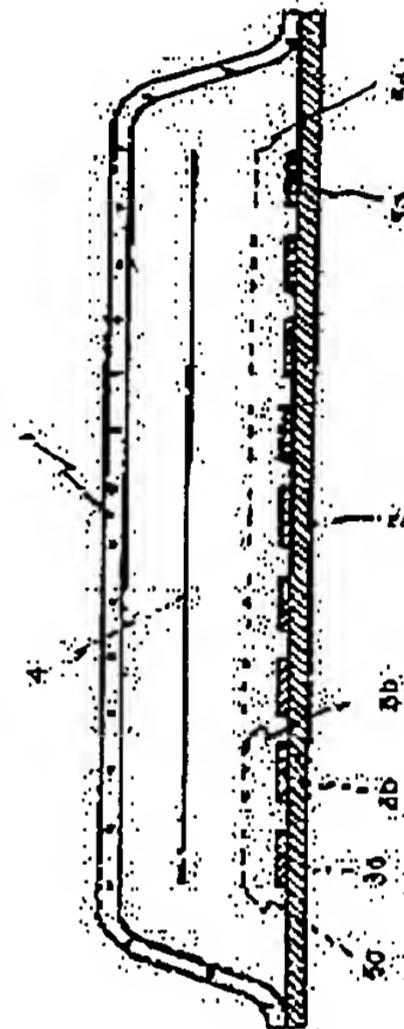
(72)Inventor : MATSUBARA TETSUHITO

(54) FLUORESCENT DISPLAY TUBE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a fluorescent display tube emitting orange light by low-energy electron beam excitation, and having a light-emitting layer composed of a stannic oxide fluorescent material activated with Eu and doped with a specific metal.

CONSTITUTION: A fluorescent material is prepared by adding $10-8W2 \times 10-1g$ (reduced to $Eu2O3$) of Eu and one or more elements selected from $10-8W2 \times 10-1g$ (reduced to $P2O5$, $As2O3$, $Sb2O3$, and $Bi2O3$) of P, As, Sb and Bi and $5 \times 10-5W 2 \times 10-1g$ (reduced to SnS) of Sn, to 1g of $SnO2$. A glass plate 2 is coated with the fluorescent material thus obtained to form a group of anodes $3aW3n$, and a cathode filament 4 is disposed opposite to the anodes. A group of control mesh grids $5aW5n$ are placed between the anodes and the cathode. The glass plate 2 is bonded to a transparent front glass 1 to form a vessel, which is evacuated, tipped off, and gettered to attain a high vacuum.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)
 ⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
 昭55-86872

⑫ Int. Cl.³
 C 09 K 11/465
 // H 01 J 29/20

識別記号

厅内整理番号
 7003-4H
 7136-5C

⑬ 公開 昭和55年(1980)7月1日
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 蛍光表示管

⑪ 特 願 昭53-161729
 ⑫ 出 願 昭53(1978)12月25日
 ⑬ 発明者 松原鐵人

東京都港区芝五丁目33番1号 日本電気株式会社内
 ⑭ 出願人 日本電気株式会社
 東京都港区芝5丁目33番1号
 ⑮ 代理人 弁理士 内原晋

明細書

1. 発明の名称 荧光表示管

2. 特許請求の範囲

内部が真空である気密容器内の陽極上に形成された発光層をフィラメントから放射された電子で発光させる螢光表示管において、前記発光層が酸化錫2錫(SnO_2)にユーロピウムを酸化錫2錫1%に対しても酸化ユーロピウム($Eu_{1\%}O_2$)に換算して $10^3 \sim 2 \times 10^3 \mu$ 含むとともに、鉛、砒素、アンチモン、ビスマスを含むうち少なくとも1つをそれぞれ酸化錫2錫1%に対して酸化鉛(PbO_2)、酸化砒素(As_2O_3)、酸化アンチモン(Sb_2O_3)、酸化ビスマス(Bi_2O_3)に換算して $10^3 \sim 2 \times 10^3 \mu$ を含むこととなる螢光体からなることを特徴とする螢光表示管。

3. 発明の詳細な説明

(1)

本発明は低速電子駆動式で緑色発光表示ができる新規な螢光表示管。さらに詳しくは酸化錫2錫に付活剤としてユーロピウムを添加した発光体を使った新規な緑色発光表示ができる螢光表示管に関するものである。

上記の螢光表示管は発光層を有する陽極と前記発光層に対向して設けられたフィラメントとをその内部が真空である気密容器内に封入した基本的構造を有し、フィラメントから放射される放電¹⁰又はそれ以下の低速電子線によって陽極に形成された発光層を励起して発光表示せしめるものである。

第1図は螢光表示管の典型的な例でその側面断面図である。同図において、1は透明白ロントガラス、2はガラス基板、3a～3dは前記ガラス基板2上に発光材料を焼付した陽極群、4は前記陽極群3a～3dに対向して配置された複数の陰極フィラメント5a～5dは前記各陽極群3a～3dと前記陰極フィラメント4との間に設けられたメッシュ状の割御用グリッド群である。上記透明

5

10

15

5

10

15

20

(2)

フロントガラス 1 とガラス封板 2 とは対着されて真空外観容器を形成している。容器内は通常の真空排気をしてチップオフした容器内でゲッターフラッシュを施して高真空に保たれている。

従来、低速電子線励起によって高輝度に発光し実用に供されている発光体としては自己付活酸化銀塗膜光体 ($ZnO:Zn$) が知られている。この発光体は低速電子線励起によって緑色発光を示し、電卓、各種計測機器等の螢光表示管用発光体として使用されている。この自己付活酸化銀塗膜光体の発光する緑色以外の色、たとえば赤色、黄色、青色等を低速電子線励起で発光する発光体としては実験的には $Y_2O_3:Eu/T_{2O_3}O_{10} (Zn-Cd)$ 5, Cu , Al/Zn などが知られてはいるが、未だ実用に供し得る段階のものではないので、多色表示のできる螢光表示管は現在のところ得られていない。

近年、遷移金属イオン、希土類元素イオン等を付活剤とした発光体が数多く開発された。これらの金属イオンが各種固体中、液体中にあって電子線、紫外線、近赤外光等で照射されると各金属イ

(3)

拡大には緑色以外の明るい発光表示のできる螢光表示管の開発が強く要望されてきた。

本発明は上記の要望に応えるべく緑色以外の明るい発光表示のできる新規な螢光表示管を提供することにある。

本発明者は低速電子線励起によって緑色以外の発光色を示す螢光表示管を得ることを目的として種々の研究を行う過程で螢光体自身が導電性を有し、螢光表示管の駆動時の螢光体粒子表面での電子の荷電を防ぐことが螢光表示管用発光体には必要で、この導電性を示す発光体の使用によって螢光表示管の作製が可能であるとの知見を得た。その結果、付活剤添加による導電性低下を防ぐために硝 (P)、砒素 (As)、アンチセン (Bi) ピスマス (Bi_2) 及び錫 (Sn) のうち少なくとも 1 つを添加したユーロビウム付活酸化銀 5 塗膜光体からなることを特徴とするもので、ユーロビウムの付活量は酸化銀 1 μ に対して酸化ユーロビウム (Eu_2O_3) に換算して $10^4 \sim 2 \times 10^4$ μ で、P, As, Bi, Sn 及び Bi_2 の添加量はそれぞれ酸化銀 (Ag_2O)、酸化砒素 (As_2O_3)、酸化アンチモン (Bi_2O_3)、酸化ピスマス (Bi_2O_3) 10 に換算して $10^4 \sim 2 \times 10^4$ μ 及び酸化錫 (SnO) に換算して $5 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ μ である。

本発明の螢光表示管は第 1 図の螢光表示管によ

5

10

15

20

(3)

すなわち、本発明は第 1 図の螢光表示管において発光層が上記の P, As, Bi, Bi_2 , Sn のうち少なくとも 1 つを添加したユーロビウム付活酸化銀 5 塗膜光体からなることを特徴とするもので、ユーロビウムの付活量は酸化銀 1 μ に対して酸化ユーロビウム (Eu_2O_3) に換算して $10^4 \sim 2 \times 10^4$ μ で、P, As, Bi, Bi_2 及び Sn の添加量はそれぞれ酸化銀 (Ag_2O)、酸化砒素 (As_2O_3)、酸化アンチモン (Bi_2O_3)、酸化ピスマス (Bi_2O_3) 10 に換算して $10^4 \sim 2 \times 10^4$ μ 及び酸化錫 (SnO) に換算して $5 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ μ である。

本発明の螢光表示管で使用される発光体は次に述べる様な方法で作製される。硝イオン、砒素イオン、アンチモンイオン、ピスマスイオンのうち少なくとも 1 つとユーロビウムイオンを含む水溶液中に酸化銀 2 塗膜を浸して泥状にし蒸発乾燥した粉末を空気中で焼成する。酸化錫を添加する場合にはこの焼成物に SnO を添加混和して不活性ガス中で焼成する。焼成温度としては 1000 ℃以上が必要で特に 1200 ℃～1600 ℃が適まし

15

20

(5)

-478-

特開昭55-86872(2)

オノに特有の輝光状の発光スペクトルを示すことは以前から知られ、特にレーザ材料として注目され研究されるようになつた。これらの研究の中から、例えはルビーレーザ ($Al_2O_3:Cr$)、YAG: N_d レーザ等が実用に供される一方、セリウム、ユーロビウム、エルビウム等が種々の母体中であって高い効率で発光することも見出され、以来希土類元素イオンを付活剤とした発光体が盛に研究された。その結果、実用に供されているもの多く、その中でもユーロビウムで付活した酸化イットリウム、酸化イットリウム、バナジン酸イットリウム等が特に重要な、これらは螢光灯、カラーテレビ等の赤色成分として使用されている。これらの発光体は数 KV 以上の高速電子線、紫外線等の励起によって高輝度に赤色発光を示す。

しかしながら数 10 V 以下の低速電子線励起ではこれらの発光体はほとんど発光しないために螢光表示管用発光体としては使用できない。

このように現在の螢光表示管は発光色が緑色のみであるため用途が限定されており、表示管の用

5

10

15

20

(4)

5

10

15

20

(6)

（織成は2回以上くり返し行う方がより好ましい。）
つぎに本発明の実験例について説明する。

实施例 1.

酸化ユーロピウム (Bu_3O_3) 0.1 g, 酸化アンチモン (Sb_2O_3) 0.1 g を塩酸に溶かした弱酸性溶液 10 cc に酸化錫 2 頭 (SnO_2) 20 g を投入して塊状にし蒸気乾燥させた後、粉碎してアルミニウムつぼに入れて電気炉を使って空気中で 1000 ℃ で 1 時間焼成した。得られた焼成物に酸化錫 (SnO_2) を 0.1 g 添加混合して空気中 400 ℃ で 2 時間の焼成を 8 回くり返した。この焼成粉末を PVA、有機溶剤と十分に混合してペースト状にしたものをお図の陽極片 3.0 ~ 3.0 mm に塗布して空気中 500 ℃ 30 分で焼付けた。その後お図のような螢光表示管を組立てて、陽極 3.0 ~ 3.0 mm グリッド 5.0 ~ 5.0 mm の電圧を 20 V、フィラメント 4 の電圧を 2 V にして螢光表示管を駆動するとお図に示すように波長 5850 Å ~ 6050 Å の間に 3 本の螺旋状の明るい螢光スペクトルを示し、これは橙色の螢光色である。この螢光スペク

(7)

十分に発光する。一方、 B_n の添加量が 0.003 ‰ の場合には、かなり低い濃度でも発光しなくなる。低速電子衝撃起では発光体の導電性が大きいほど助起し易くなるために、上記の相異が生ずる B_n の量が多くなり過ぎると例えば B_n が 5 ‰ を超えると逆効果を生ずる。以上の結果から、 B_n 0.1 ‰ に対し B_{n2} 、 D_1 、 B_{n3} の添加量はそれぞれ 10^4 ～ 2×10^4 ～ 5×10^4 ～ 2×10^4 ‰ と規定される。

同様にして、 $\text{B}_{12}\text{O}_{10}$ の代りに B_{12}O_3 を使用して実験を行ったところ B_{12}O_3 の添加量は B_{12}O_3 1%に対して $10^3 \sim 2 \times 10^3$ gが適当であった。又、P、B₁₂O₃についても P_2O_5 、 B_{12}O_3 に換算して $10^3 \sim 2 \times 10^3$ g含む分散を用いても、と同様な結果が得られた。

本実施例の中の例えば S_{u} 及び E_{u} の添加量が $\text{S}_{\text{u}} \text{O}_2$ 1 g に対してそれぞれ 0.15 g / g, 0.01 g / g である螢光体粉末を用いて低速電子線励起での加速電圧に対する発光輝度特性を調べると第 4 図に示したようになり、かなり低い電圧で発光が始まり、加速電圧が数 10 V で十分に発

(9)

特開昭55-86872(3)

トルはユーロピウムイオン (Eu^{3+}) に特有のものである。本実施例での酸化アンチモンの代りに酸化錫、酸化錫、酸化ビスマスを使っても同様な結果が得られた。

实例 2

液化ユーロビウムに換算してそれぞれ 10^7 μ 、
 3×10^7 μ 、 10^8 μ 、 3×10^8 μ 、 10^9 μ 、 3×10^9 μ 、
 10^{10} μ 、 3×10^{10} μ 、 10^{11} μ 、 3×10^{11} μ 、 10^{12} μ 、
 3×10^{12} μ 、 10^{13} μ 、 3×10^{13} μ 、 10^{14} μ 、 3×10^{14} μ を含む塩化ユーロビウム水溶液 1.0 cc に $8\% \text{ O}_2$ 2.0 g を
 及し、以下実施例 1 と同様な方法で焼成物を得る。
 この焼成物全部に $8\% \text{ H}_2$ を 6 通り添加混合し、以下
 実施例 1 と同様な方法で螢光体粉末を得て、螢光
 表示管を組立てた。実施例 1 と同様な螢光表示管
 の駆動を行うと発光強度がユーロビウムの濃度液化
 に対して第 3 図のような変化をする。図中 a、
 b、c、d、e、f はそれぞれ $8\% \text{ H}_2$ の添加量が 0
 μ 、 3×10^7 μ 、 3×10^8 μ 、 3×10^9 μ 、 3×10^{10} μ の
 比合である。第 3 図から分るようには $8\% \text{ H}_2$ の添加量
 が 3×10^{10} μ の場合には、ユーロビウムの蒸気濃度でも

(B)

用に供し得る趣度が得られる。

上述のこととく、 P_1 、 A_1 、 S_1 、 B_1 、 S_0 のうち少なくとも 1 つを添加したユーロビウム付活化第 2 錫酸光体 ($S_0O_7 : Eu$) を発光層に用いた本発明の発光表示管は低速電子線励起で实用に供し得る表示画面を示し、従来との程の差の発光表示管としては緑色発光表示が唯一であったのに対し、橙色発光表示であり、発光表示管のカラー表示及びその用途拡大が図れ、その工業的価値は大きい。

4. 図面の簡単な説明

第1図は発光表示管の典型的を本構造を示す断面図で、1は透明フロントガラス、2はガラス基板、3a～3dは発光体を分布した樹脂群、4は樹脂フィラメント5a～6aは側面クリップ群である。第2図は本発明に用いた発光体の発光スペクトル、第3図はユーロビーム濃度変化に対する同発光体の発光強度の変化を示す図で、a～fは $B_{11}B$ 添加量が $B_{11}0.20\%$ に対してそれぞれ0.003、0.03、0.3、3、5%の場合下

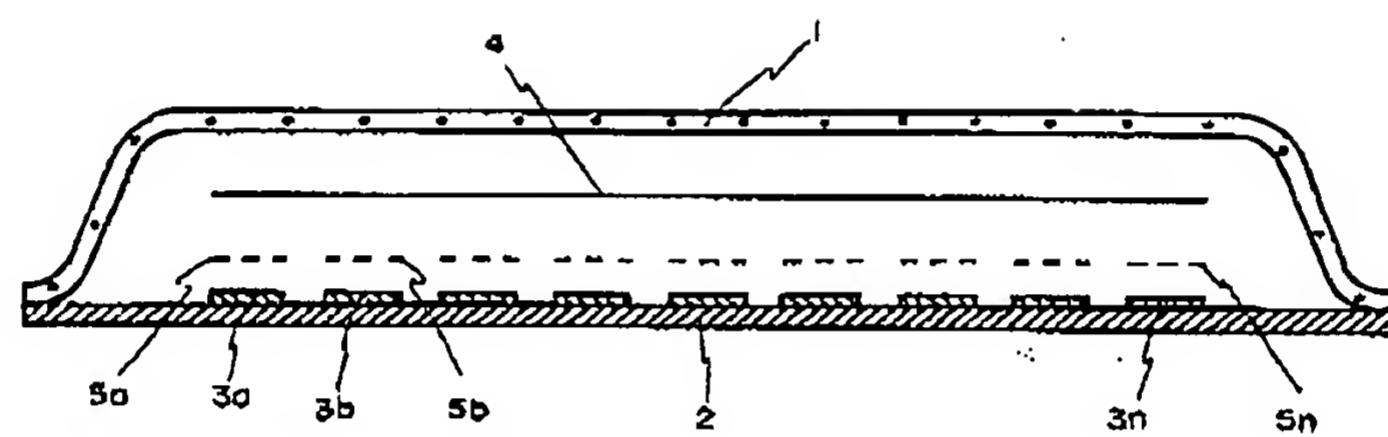
40

特開昭55-86872(4)

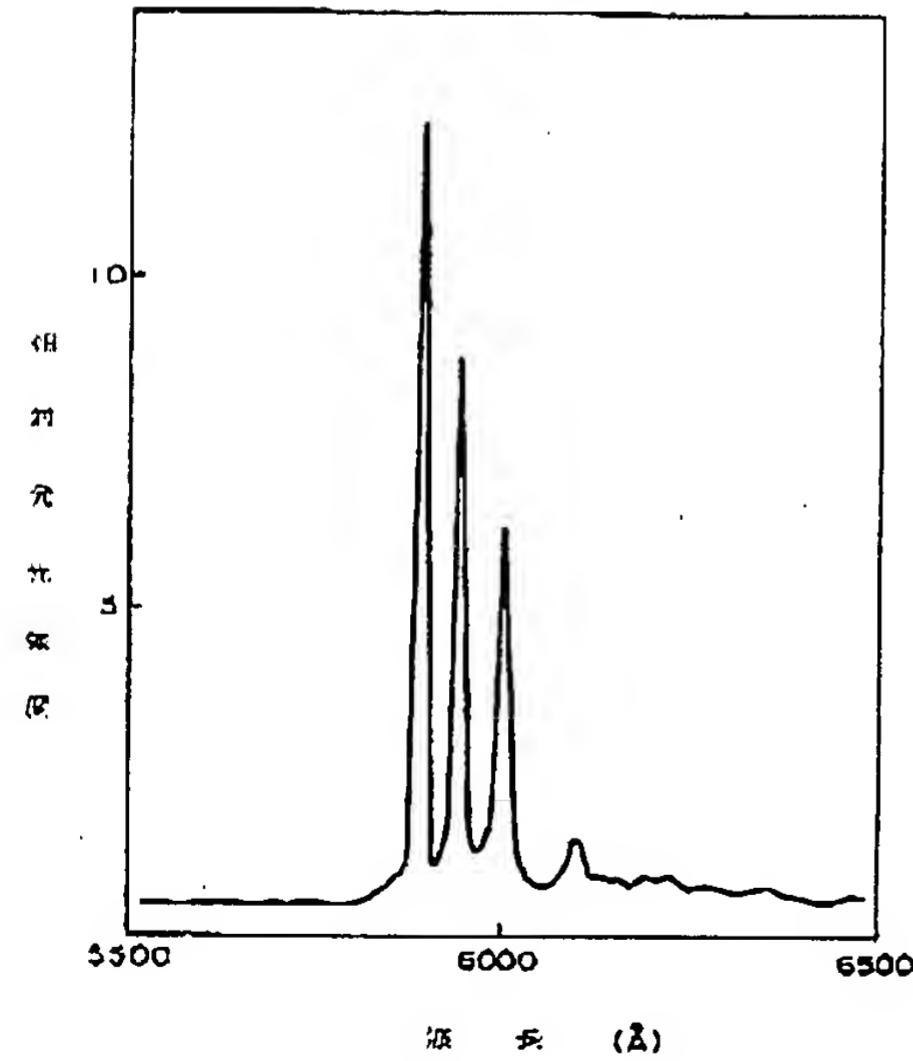
ある。第4図は第1図での発光部2a～2dの電圧に対する発光輝度特性を示す図である。

代理人 介護士 内原晋

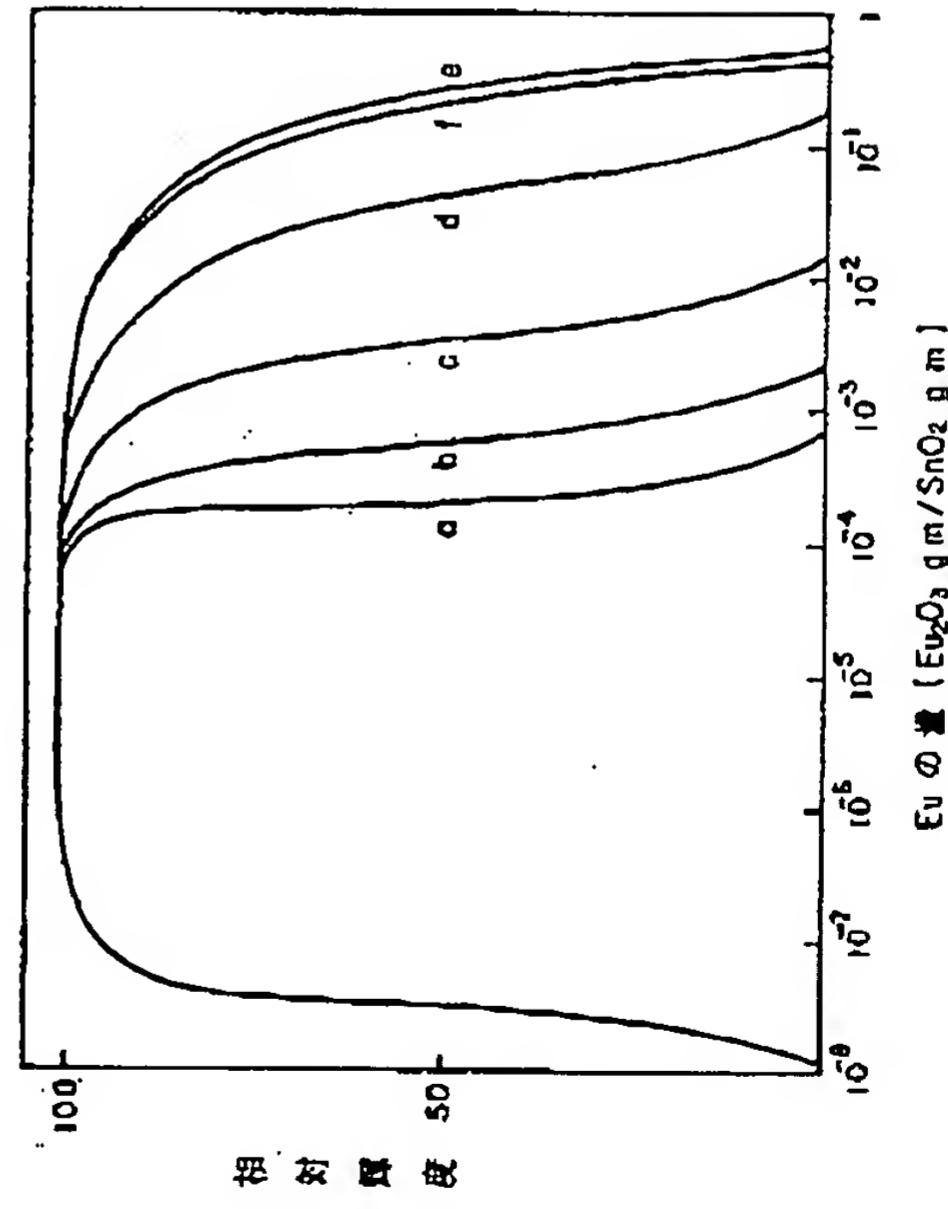
第1図



第2図



第3図



特開 昭55-86872(5)

（焼成は2回以上くり返し行う方がより好ましい。つぎに本発明の実施例について説明する。

実施例1。

酸化ユーロピウム ($B_{20}O_3$) 0.1 g、酸化アンチモン (B_2O_3) 0.1 gを塩酸に溶かした弱酸性溶液 10 cc に酸化第2錫 (B_2O_3) 20 gを混して粉状にし蒸発乾燥させた後、粉碎してアルミナのつばに入れて電気炉を使って空気中で 1000 °C で 1 時間焼成した。得られた焼成物に硫化錫 (S_2S) を 0.1 g 添加混合して窓其中 1400 °C で 2 時間の焼成を 3 回くり返した。この焼成粉末を PVA、有機溶剤と十分に混合してペースト状にしたものを作成した。これを第 1 図の発光表示管に充てて、電圧 300 ～ 350 V で燃焼して空気中 600 °C 30 分で焼付けた。その後第 1 図のようないくつかの発光表示管を組立てて、電圧 300 ～ 350 V で燃焼して空気中 600 °C 30 分で焼付けた。その後第 1 図のようないくつかの発光表示管を組立てて、電圧 300 ～ 350 V で燃焼して空気中 600 °C 30 分で焼付けた。その後第 1 図のようないくつかの発光表示管を組立てて、電圧 300 ～ 350 V で燃焼して空気中 600 °C 30 分で焼付けた。

(7)

十分に発光する。一方、 $B_{20}S$ の添加量が 0.003 g の場合には、かなり低い温度でも発光しなくなる。低速電子線起動では、発光体の導電性が大きいほど励起し易くなるために、上記の相異が生ずる。 $B_{20}S$ の量が多くなり過ぎると例えば $B_{20}S$ が 5 g を超えると逆効果を生ずる。以上の結果から、 $B_{20}O_3$ 1 g に対して $B_{20}S$ 、 $B_{20}O_3$ の添加量はそれぞれ 10^3 ～ 2×10^3 g、 3×10^3 ～ 2×10^3 g と規定される。

同様にして、 $B_{20}S$ の代りに $B_{20}O_3$ を使用して実験を行ったところ $B_{20}O_3$ の添加量は $B_{20}O_3$ 1 g に対して 10^3 ～ 2×10^3 g が適当であった。又、 P、B₂についても P_2O_5 、 B_2O_3 に換算して 10^3 ～ 2×10^3 g 含む溶液を使っても同様な結果が得られた。

本実施例の中の例えば $B_{20}S$ 及び $B_{20}O_3$ の添加量が $B_{20}O_3$ 1 g に対してそれぞれ 0.15 g / g、 0.01 g / g である発光体粉末を用いて低速電子線起動での加速電圧に対する発光輝度特性を調べると第 4 図に示したようになり、かなり低い電圧で発光が始まり、加速電圧が數 10 V で十分に発

5

10

15

20

5

10

15

20

特開 昭55-86872(3)

トルはユーロピウムイオン (B_{20}^{3+}) に特有のものである。本実施例での酸化アンチモンの代りに酸化錫、酸化磁素、酸化ビスマスを使っても同様な結果が得られた。

実施例 2。

酸化ユーロピウムに換算してそれぞれ 10^3 g、 3×10^3 g、 10^4 g、 3×10^4 g、 10^5 g、 3×10^5 g、 10^6 g、 3×10^6 g、 10^7 g、 3×10^7 g、 10^8 g、 3×10^8 g、 10^9 g、 3×10^9 g を含む酸化ユーロピウム水溶液 10 cc に $B_{20}O_3$ 20 g を投し、以下実施例 1 と同様な方法で焼成物を得る。この焼成物全部に $B_{20}S$ を 6 通り添加混合し、以下実施例 1 と同様な方法で発光体粉末を得て、発光表示管を組立てた。実施例 1 と同様な発光表示管の駆動を行うと発光強度がユーロピウムの濃度変化に対して第 3 図のよう変化をする。図中 a、 b、 c、 d、 e、 f はそれぞれ $B_{20}S$ の添加量が 0 g、 3×10^3 g、 3×10^4 g、 3×10^5 g、 3×10^6 g の場合である。第 3 図から分るよう $B_{20}S$ の添加量が 3 g の場合には、ユーロピウムの高い濃度でも

5

10

15

20

(8)

用に供し得る輝度が得られた。

上述のことく、 P_2O_5 、 B_2O_3 、 $B_{20}O_3$ のうち少なくとも 1 つを添加したユーロピウム付着酸化第 2 錫発光体 ($B_{20}O_3 : B_2O_3$) を発光層に用いた本発明の発光表示管は低速電子線起動で实用に供し得る表示輝度を示し、従来この種の発光表示管としては緑色発光表示が唯一であったのに対し、橙色発光表示であり、発光表示管のカラー表示及びその用途拡大が図れ、その工業的価値は大きい。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は発光表示管の典型的な基本構造を示す断面図で、1 は透明フロントガラス、2 はガラス導板、3 ～ 5 は発光体を均布した耐熱性、4 は耐熱フィラメント 5 ～ 6 は耐熱タリット耐熱性である。第 2 図は本発明に用いた発光体の発光スペクトル、第 3 図はユーロピウム濃度変化に対する同発光体の発光強度の変化を示す図で、a ～ f は $B_{20}S$ 添加量が $B_{20}O_3$ 20 g に対してそれぞれ 0 g、 0.003 g、 0.03 g、 0.3 g、 3 g、 5 g の場合で

10

5

15